

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C10G 11/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96120037.5

[43]公开日 1998 年 4 月 22 日

[11] 公开号 CN 1179461A

[22]申请日 96.10.11

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学
研究院

[72]发明人 刘德义 陈祖庇 蒋文斌 唐立文
屠式瑛 李才英 范仲碧 张万虹

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 邓 颐

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 一种含天然沸石的裂化催化剂

[57]摘要

一种含天然沸石的石油裂化催化剂,由 5~45 重%的 Y 型沸石、0~15 重%的 ZSM-5 沸石、40~70 重%的含丝光沸石和斜发沸石的天然沸石矿物以及余量的无机氧化物粘接剂所组成,该催化剂在烃类裂化过程中具有较好的抑制氢转移的性能,可以降低焦炭产率,提高低碳烯烃尤其是低碳异构烯烃的选择性。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1.一种石油裂化催化剂, 其特征在于该催化剂由5~45重%的Y型沸石、0~15重%的ZSM-5沸石、40~70重%的含丝光沸石和斜发沸石的天然沸石以及余量的无机氧化物粘接剂所组成。

2.按照权利要求1的催化剂, 其特征在于所说的天然沸石是以丝光沸石为主晶相并伴有斜发沸石晶相的天然沸石。

3.按照权利要求1或2的催化剂, 其特征在于所说的天然沸石在做成催化剂之前已经过酸处理、焙烧、铵交换、稀土交换等方法中的一种或多种进行过预处理。

4.按照权利要求1的催化剂, 其特征在于所说的无机氧化物粘接剂为 Al_2O_3 、 SiO_2 或者 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

说明书

一种含天然沸石的裂化催化剂

本发明涉及一种可用于石油催化裂化的含天然沸石的裂化催化剂。

用于石油催化裂化的半合成催化剂一般含有人工合成沸石、粘土基质和无机氧化物粘接剂三部分；其中人工合成沸石为裂化催化剂的关键组分，起活性中心的作用；粘土基质一般为高岭土，一般认为其只作为基质起分散活性相的作用，而对于催化反应所起的作用很小；无机氧化物（如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Si-Al 胶等）主要是起粘接剂的作用，使裂化催化剂微粒具有一定的抗磨损强度。

裂化催化剂中作为主要活性相的人工合成沸石可以是Y沸石，也可以是Y沸石与其他合成沸石的复合物，例如EP 00204154A1中描述的一种裂化催化剂是由超稳Y沸石、小孔沸石（选自ZSM-5、丝光沸石、毛沸石、A沸石、ZSM类沸石、菱沸石或菱钾沸石）、无机氧化物载体以及多孔无机氧化物所组成，其中含丝光沸石的催化剂具有较低的焦炭和较高的轻烯烃产率。

USP 3925195中所描述的催化剂由三部分组成：（1）REHY，（2）过渡金属或H交换的丝光沸石、Ca交换的A沸石、H交换的毛沸石三者中的一种，（3）载体；该催化剂具有较低的焦炭产率和较高的 C_3 、 C_4 轻烯烃收率。

USP 4137152中描述了一种含有八面沸石和丝光沸石的裂化催化剂，其中八面沸石：丝光沸石=30：1~1：5（重量），该催化剂在高转化水平时具有较低的焦炭产率。

另外，在USP 4988654和USP 5141624中报道了丝光沸石可以作为一种抗金属污染组分而应用于裂化催化剂中。在USP 4973399中报道了在烃类流化催化裂化工艺中，丝光沸石在催化剂中可以作为控制氮氧化物排放量的一个组份。

GB 2145345中报道了斜发沸石作为双功能裂化催化剂的组分，具有抗钒污染的作用。在USP 5002653中也报道了斜发沸石作为裂化催化剂的一个组分可以用于钝化和改善钒污染状况。

人工合成的沸石与天然沸石矿物相比，具有纯度高，晶体结构均匀，孔径均匀一致，离子交换及吸附能力强等特点，所以在裂化催化剂等领域中得

到了十分广泛的应用，而天然沸石由于其成份较复杂，晶体结构不均匀，孔道不均匀甚至被堵塞，而不适合单独作为裂化催化剂中的活性成分，因此在裂化催化剂的现有技术中所含沸石基本上都是人工合成的沸石，没有以天然沸石矿物作为裂化催化剂基质的文献报道，更没有既含天然丝光沸石又含天然斜发沸石的催化剂的文献报道。

本发明人发现，虽然天然沸石在裂化活性和选择性方面不如人工合成的沸石，但用天然沸石代替高岭土作为裂化催化剂的组份时可以显著降低催化剂的氢转移活性，从而降低焦炭产率，增加烯烃收率，而天然沸石的价格与人工合成的沸石相比要低得多只与高岭土相当。

本发明的目的是提供一种含天然沸石的石油裂化催化剂，以降低催化剂的氢转移活性，降低焦炭产率，提高烯烃，尤其是异构烯烃的收率。

本发明所提供的含天然沸石的裂化催化剂由5~45重%的Y型沸石、0~15重%的ZSM-5沸石、40~70重%的含丝光沸石和斜发沸石的天然沸石以及余量的无机氧化物粘接剂所组成。

其中所说的Y型沸石为现有技术中采用的各种Y型沸石，可以是氢型、铵型或者稀土型的Y型沸石，或者是经过稳定化处理的超稳Y型沸石。

其中所说的ZSM-5沸石为现有技术中的各种ZSM-5型沸石，例如氢型、铵型、稀土型ZSM-5沸石和经过各种方法改性的含有P等杂原子的ZSM-5沸石。

其中所说的天然沸石为含丝光沸石和斜发沸石的天然沸石矿物，具体地说是以丝光沸石为主晶相并伴有斜发沸石晶相的天然沸石矿物。该矿物是将原始矿物经过粉碎、水洗、浆化等工序处理后所得产物，在用做催化剂之前可以不经预处理，也可以经过酸处理、焙烧、铵交换、稀土交换等一种或多种步骤预处理以后再用做催化剂。

其中所说的无机氧化物粘接剂可以是现有技术中常用的 Al_2O_3 、 SiO_2 或者 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

本发明所提供的裂化催化剂具有较好的抑制氢转移的性能，与不含天然沸石的半合成裂化催化剂相比，在相同转化率水平的条件下，一般可使焦炭

选择性(焦炭产率/转化率)降低10%以上, 气体烯烃度增加10%以上, 并且异构烯烃(iC_4^- 、 iC_5^-)产率较高。

下面的实施例将对本发明做进一步的说明。

在各实施例中所使用的本发明中所说的天然沸石原料为产自新疆吉木萨尔县天然沸石矿的含丝光沸石和斜发沸石的天然矿物经粉碎、浆化、水洗等步骤精选以后的产物, 其化学组成见表1, X射线衍射(XRD)晶相图见图1。

表1

项目	含量, 重%
SiO_2	74.2
Al_2O_3	14.0
Na_2O	4.6
CaO	2.4
MgO	0.78
K_2O	0.98
Fe_2O_3	1.8
$SO_4^{=}$	痕量
Cl^-	1.2

实施例1

取10公斤(干基)上面所述天然沸石原料放入一反应釜中, 加入150升脱阳离子水浆化, 再加入2243 ml 10.2N的工业盐酸, 混合均匀, 并升温至50℃, 在搅拌下反应1.5小时, 将所得混合物过滤, 并以滤饼干基重的50倍脱阳离子水洗涤三次, 最后得到固含量为19.6重%的天然沸石浆液a。

取30.6公斤上述经处理的固含量为19.6重%的天然沸石浆液a, 加入1.6公斤脱阳离子水打浆混合均匀, 加入浓度为32.0重%的工业盐酸728 ml, 搅拌混合, 再加入拟薄水铝石(Al_2O_3 含量为30.5重%, 山东铝厂生产)9.9公斤搅拌均匀, 升温至60℃老化一小时, 将含有1.8公斤稀土超稳Y分子筛(兰州石油化工总厂催化剂厂生产, 商品名为RSADY)和1.2公斤ZSM-5分子筛(齐鲁石化公

司催化剂厂生产)的混合浆液10公斤加入到上述混合物中,打浆混合均匀后,喷雾干燥成形。取成形后所得产物400克(干基含量85重%)加入脱阳离子水4.0升浆化后,加入浓度为85重%的磷酸(市售化学纯试剂)13.6克和浓度为25重%的氨水6.5毫升,升温至60℃左右打浆洗涤30分钟;过滤后的产物250克(干基重)加入脱阳离子水3.0升,再加入工业氯化铵80克,同样方法洗涤后,将洗后产物干燥,得到含有超稳Y分子筛15重%,ZSM-5分子筛10重%,天然沸石50重%, Al_2O_3 25重%的催化剂A。

实施例2

取10公斤(干基)天然沸石原料放入一反应釜中,加入150升脱阳离子水浆化。再加入2243 ml 10.2N的工业盐酸,混合均匀,并升温至50℃,在搅拌下反应1.5小时,将所得混合物过滤,并以滤饼干基重的50倍脱阳离子水洗涤三次,过滤后烘干,再在空气气氛中于550℃焙烧2小时。按每100克焙烧后的产物加入1000 ml 脱阳离子水打浆并加入20克工业氯化铵,搅拌下60℃处理1小时,浆液过滤,并以天然沸石干基重的15倍脱阳离子水洗涤三次,最后得到固含量为32.7重%的天然沸石浆液b。

取18.4公斤上述经处理的固含量为32.7重%的天然沸石浆液b,加入16.9公斤脱阳离子水打浆混合均匀,加入浓度为32.0重%的工业盐酸751 ml,搅拌混合,再加入拟薄水铝石3.0公斤(按干基计)搅拌均匀,升温至60℃老化一小时。然后加入含稀土的超稳Y分子筛(同实例1)浆液9.7公斤(固含量30.9重%),搅拌混合均匀后,喷雾干燥成形。取成形后所得产物5000克,用0.75N的工业氯化铵溶液70公斤进行洗涤,过滤后再用0.2重%的氯化稀土溶液50公斤进行洗涤,干燥后,得到含稀土超稳Y分子筛25重%,天然沸石50重%, Al_2O_3 25重%的催化剂B。

实施例3

取10公斤(干基)天然沸石原料放入一反应釜中,加入210升脱阳离子水和660克工业氯化铵搅拌均匀,在90℃下处理1小时,过滤后用22升脱阳离子水洗涤三次,过滤后的滤饼按每公斤干基加入16升水和240 ml 31重%盐酸的比

例制成混合液于60℃处理40分钟，然后过滤，滤饼用10倍于干基重的脱阳离子水浆化洗涤，再过滤，用10倍于干基重的脱阳离子水淋洗滤饼，得产物c。

取8.3公斤上述产物c（固含量为82重%），加入26.9公斤脱阳离子水打浆，并加入675克浓度为32.0重%的工业盐酸溶液，搅拌混合，再加入8.0公斤拟薄水铝石（ Al_2O_3 含量为30重%）搅拌均匀，升温至60℃老化一小时，然后加入含有0.92公斤超稳Y分子筛（同实施例1）和1.68公斤ZSM-5分子筛的混合分子筛浆液8.8公斤，搅拌均匀后，喷雾干燥成形，取成型后所得产物1000克，加入浓度为1.05N的工业氯化铵溶液12.0公斤进行浆化洗涤，过滤并用10公斤脱阳离子水淋洗滤饼，干燥后，得到含超稳Y分子筛7.5重%，ZSM-5分子筛13.7重%，天然沸石58.8重%， Al_2O_3 20重%的催化剂C。

实施例4

将按实施例3的方法处理后的天然沸石产物c于600℃焙烧2小时，再按天然沸石：氯化铵：水=1：0.8：13的配比于90℃铵交换一小时，浆液过滤，滤饼用10倍于干基重的脱阳离子水洗涤三次，过滤后得天然沸石产物d。

取10.2公斤铝溶胶（ Al_2O_3 含量为23.5重%，齐鲁石化公司催化剂厂生产）加入20公斤脱阳离子水，搅拌均匀，加入上述天然沸石产物d9.2公斤（固含量为78重%）搅拌均匀，再加入含有1.2公斤超稳Y型分子筛（同实施例1）和1.2公斤ZSM-5分子筛的分子筛混合浆液8.6公斤，搅拌均匀后，喷雾干燥成型。所得产物于550℃焙烧2小时，然后用10倍于干基重的0.5N工业氯化铵溶液洗涤，再用10倍于干基重的脱阳离子水洗涤，干燥后，得到含超稳Y型分子筛10重%，ZSM-5分子筛10重%，天然沸石60重%， Al_2O_3 20重%的催化剂D。

实施例5

取按实施例3的方法处理所得天然沸石产物c9.5公斤（固含量82重%）加入33公斤脱阳离子水打浆均匀，搅拌下加入浓度为32重%的工业盐酸582ml，再加入3.7公斤拟薄水铝石（ Al_2O_3 含量为65重%），混合均匀后，升温至60℃老化一小时，然后加入含有0.6公斤超稳Y分子筛（同实施例1）和1.2公斤ZSM-5分子筛的分子筛混合浆液6.8公斤，搅拌均匀后喷雾干燥成型。

所得产物用10倍于干基重的0.5N工业氯化铵溶液洗涤，再用20倍于干基重的脱阳离子水洗涤两次，干燥后，得到含超稳Y型分子筛5重%，ZSM-5分子筛10重%，天然沸石65重%， Al_2O_3 20重%的催化剂E。

实施例6

取天然沸石原料的浆液17.5公斤（固含量34.4重%）加入脱阳离子水14.6公斤混合均匀，再加入浓度为32重%的工业盐酸1.8公斤混合，然后加入拟薄水铝石（ Al_2O_3 含量为30.5重%）9.9公斤，搅拌均匀后升温至60℃老化一小时，然后加入含有1.8公斤REH Y型分子筛（齐鲁石化公司周村催化剂厂生产）和1.2公斤ZSM-5分子筛的分子筛混合浆液10公斤，搅拌均匀后，喷雾干燥成型。取成型后所得产物300克，用4.5公斤浓度为1.05N的工业氯化铵溶液洗涤，洗后产物每100克干基用1.5公斤0.14N的盐酸溶液进行洗涤，然后在550℃焙烧2小时，焙烧后的产物100克用1.8公斤0.5N的工业氯化铵溶液洗涤，过滤后用脱阳离子水淋洗滤饼，使最终产物（干基）中含有 $Cl^- < 0.1$ 重%，干燥后得到含REH Y型分子筛15重%，ZSM-5分子筛10重%，天然沸石50重%， Al_2O_3 25重%的催化剂F。

实施例7

在19.2升水玻璃（模数3.0，含12重% SiO_2 ，北京红星泡花碱厂生产）中加入3086ml 30重%的工业盐酸制成硅溶胶，向其中加入按照实施例3的方法处理所得天然沸石产物67.76公斤（固含量82重%），搅拌均匀后，加入含有1.8公斤超稳Y型分子筛（同实施例1）和1.2公斤ZSM-5分子筛的分子筛混合浆液10公斤，搅拌均匀后，喷雾干燥成型，将所得产物用20倍于干基重量的脱阳离子水洗涤二次，最后用10倍于干基重的0.15N工业氯化铵溶液洗涤一次，并用洗后滤饼干基重的5倍脱阳离子水淋洗滤饼，烘干后得到含超稳Y型分子筛15重%，ZSM-5分子筛10重%，天然沸石53重%， SiO_2 22重%的催化剂G。

对比例1

本对比例所使用的催化剂为兰州石化总厂催化剂厂生产的商品牌号为LCH-7的稀土超稳Y型分子筛催化剂，记为对比剂-1，用于与本发明所提供的催化剂进行对比。该对比催化剂是以含稀土的Y型分子筛为活性组分的半合成催化剂。

对比例2

按照实施例1的方法制备，唯一不同的是用相同干基量的苏州高岭土代替其中的天然沸石，所得催化剂记作对比剂-2。

对比例3

本对比例所使用的催化剂为齐鲁石化公司周村催化剂厂生产的商品牌号为RMG的工业催化剂，该催化剂中含有Y型沸石、ZSM-5沸石及半合成载体，是一种用于多产低碳烯烃的裂化催化剂。

实施例8

在轻油微反装置上评价催化剂B并与工业催化剂LCH-7（对比剂-1）进行对比，所得结果列于表2中。

轻油微反评价条件是：以大港直馏柴油（沸程为235~337℃）为原料，催化剂装量4.0克，催化剂在评价前经800℃、100%水蒸汽老化4小时，评价时的反应温度为500℃，反应时间70秒，重量空速16小时⁻¹，剂油比为3.2；其中的微反活性指数计算公式为：

$$\text{微活指数} = 100 - \frac{\text{液收量} \times (100\% - \text{汽油, 重}\%)}{\text{进油量}}$$

由表2数据可明显看出，本发明所提供的催化剂与对比剂相比其抑制氢转移的能力较强，气体的烯烃度较高，其中异构烯烃（iC₄ + iC₅）生成率明显高于对比剂。

表2

样品名	催化剂B	对比剂-1
微活指数	77	82
乙烯 $C_2^=$	0.34	0.44
丙烯 $C_3^=$	6.17	5.05
总丁烯 $\Sigma C_4^=$	6.10	4.18
总戊烯 $\Sigma C_5^=$	2.65	1.69
异丁烷 iC_4^0	7.64	8.41
异丁烯 $iC_4^=$	1.57	0.72
异戊烯 $iC_5^=$	1.73	1.08
$(iC_4^= + iC_5^=) / \text{转化率}$	0.0429	0.0220
气体烯烃度(重%)	53.68	43.03

实施例9

本实施例说明本发明提供的催化剂与对比剂的重油微反评价结果, 表3列出了评价结果, 其中

$$\text{转化率(重\%)} = \frac{\text{气体} + \text{汽油} + \text{焦炭} + \text{损失}}{\text{进料量}} \times 100\%$$

$$\text{焦炭选择性} = \frac{\text{焦炭产率}}{\text{转化率}}$$

$$\text{汽油选择性} = \frac{\text{汽油产率}}{\text{转化率}}$$

$$\text{气体烯烃度} = \frac{C_2^= \sim C_4^= \text{产率}}{\text{气体产率}}$$

重油微反评价条件为：以胜利VGO为原料，催化剂经过800℃、100%水蒸汽老化4小时，催化剂装量为5克，反应温度520℃，重量空速16小时⁻¹，剂油比4~6。

从表3结果可以看出，本发明所提供的催化剂与对比剂相比具有较好的焦炭选择性和较好的烯烃选择性，尤其是具有较好的异构烯烃选择性。

表3

催化剂名称	A	C	D	E	F	G	对比剂-2	对比剂-3
剂油比	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	4.0	4.0	4.6
转化率，重%	76.1	73.9	69.9	73.5	79.8	72.8	75.9	82.3
焦炭选择性	0.029	0.030	0.028	0.029	0.032	0.028	0.041	0.037
汽油选择性	0.57	0.53	0.57	0.53	0.56	0.56	0.54	0.65
轻质油收率/转化率	0.77	0.74	0.82	0.75	0.73	0.75	0.72	0.81
(iC ₄ ⁻ + iC ₅ ⁻) / 转化率	0.137	0.165	0.154	0.165	0.154	0.146	0.092	0.072
气体烯烃度	0.74	0.78	0.80	0.81	0.73	0.77	0.64	0.63
C ₃ ⁻ / 汽油产率	0.22	0.26	0.24	0.27	0.28	0.23	0.15	0.12
iC ₄ ⁻ / 气体产率	0.14	0.16	0.16	0.16	0.15	0.14	0.09	0.075
iC ₅ ⁻ / 汽油产率	0.14	0.18	0.16	0.18	0.17	0.16	0.10	0.075

图 附 书 明 说

